

THE CONTENT OF D3 (Examined Japanese Patent HEI.2-57329)

APPLICANT: NIPPON CHEMI-CON CO.,LTD

PUBLISHED : December 4, 1990

abstract: The capacitor element (1) is impregnated with a mixture containing antimononic and bismuthate.

reference number

- (1) capacitor element
- (2) anode foil
- (3) cathode foil 3
- (4) separator

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-57329

⑬ Int. Cl.⁸H 01 G 9/04
9/02

識別記号

3 4 6
3 0 1
3 1 1

庁内整理番号

7924-5E
7924-5E
7924-5E

⑭ 公告 平成2年(1990)12月4日

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ

⑯ 特 願 昭59-280604

⑰ 公 開 昭61-156717

⑱ 出 願 昭59(1984)12月27日

⑲ 昭61(1986)7月16日

⑳ 発 明 者 横 山 豊 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

㉑ 発 明 者 伊 藤 隆 人 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

㉒ 発 明 者 篠 崎 郁 彦 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

㉓ 出 願 人 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
審 査 官 大 澤 孝 次

1

㉔ 特許請求の範囲

1 陽極電極、陰極電極間にセパレータを介在させ、電解液を含浸したコンデンサ素子を、外装ケース内部に収納してなる電解コンデンサにおいて、前記コンデンサ素子にビスマス酸塩とアンチモン酸との混合物を含有させたことを特徴とする電解コンデンサ。

2 ビスマス酸塩とアンチモン酸の混合物は、コンデンサ素子の電極またはセパレータに塗布されているところの特許請求の範囲第1項記載の電解コンデンサ。

3 ビスマス酸塩とアンチモン酸の混合物は、コンデンサ素子中の電解液に混合されているところの特許請求の範囲第1項記載の電解コンデンサ。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は電解コンデンサの改良に係り、特に電解コンデンサの耐腐食特性の改善に関する。

〔従来の技術〕

電解コンデンサは、アルミニウム、タンタルなどの皮膜形成性金属を陽極に用い、この陽極表面に誘電体となる絶縁性の酸化皮膜を陽極酸化処理等により形成し、陰極として酸化皮膜のない同種もしくは他の金属を対抗配置し、これら電極間に

2

紙、多孔質プラスチックなどのセパレータを介在させて巻回あるいは、層状に重ね合わせてコンデンサ素子を形成している。

図面は、一般的な巻回構造のアルミニウム電解コンデンサの素子構造を例示したもので、帯状のアルミニウム陽極箔2はその表面が拡面化のためのエッチング処理が施されるとともに、その上面に陽極酸化処理により、誘電体酸化皮膜層が形成されている。

そして、この陽極箔2に対抗させて、同様に帯状のアルミニウム陰極箔3が配置され、これら陽極箔2、陰極箔3の間に前記電極箔より僅かに幅の広いセパレータ紙4が挟み込まれて円筒状に巻回されてコンデンサ素子1が形成されている。なおリード5は、コンデンサ素子1の電極箔2、3と外部との電氣的接続をおこなうために、各々の電極箔に取りつけられ、コンデンサ素子1の巻回端面から引き出されたものである。

そして、このコンデンサ素子に電解液を含浸し、外部への電極引出し手段を設けたうえ、金属、樹脂等の外装ケースあるいは、樹脂モールド等の手段で外装が施され、電解コンデンサとなる。

電解コンデンサは、誘電体が陽極の皮膜形成性

3

金属の表面に形成された酸化皮膜であり、電解液がこの酸化皮膜と接触して、コンデンサの機能を持つことになる。つまり、電解液が真の陰極として機能している。また、電解液はこの酸化皮膜の劣化部分に作用して、皮膜を修復させる機能を有している。このことは、酸化皮膜と電解液の接触面で常に局所的に陽極酸化反応が常におこなわれているといえる。

ところが、この陽極酸化反応の部位に塩素イオンが存在すると、アルミニウムは塩素と化合し塩化アルミニウムとなり、さらに加水分解して水酸化アルミニウムが形成される。そして塩素イオンはあたかも触媒のように作用してアルミニウムの腐食を進行させ、漏れ電流の増加、内圧上昇等に始まり、ついには内部リードに断線等により電解コンデンサの機能を全く損ねてしまうことになる。

電解コンデンサは、アルミニウム、タンタルなどの皮膜形成性金属を陽極に用い、この陽極表面に誘電体となる絶縁性の酸化皮膜を陽極酸化処理等により形成し、陰極として酸化皮膜のない同種もしくは他の金属を対抗配置し、これら電極間に紙、多孔質プラスチックなどのセパレータを介在させて巻回あるいは、層状に重ね合わせてコンデンサ素子を形成している。

図面は、一般的な巻回構造のアルミニウム電解コンデンサの素子構造を例示したもので、帯状のアルミニウム陽極箔2はその表面が拡面化のためのエッチング処理が施されるとともに、その上面に陽極酸化処理により、誘電体酸化皮膜層が形成されている。

そして、この陽極箔2に対抗させて、同様に帯状のアルミニウム陰極箔3が配置され、これら陽極箔2、陰極箔3の間に前記電極箔より僅かに幅の広いセパレータ紙4が挟み込まれて円筒状に巻回されてコンデンサ素子1が形成されている。なおリード5は、コンデンサ素子1の電極箔2、3と外部との電気的接続をおこなうために、各々の電極箔に取り付けられ、コンデンサ素子1の巻回端面から引き出されたものである。

そして、このコンデンサ素子に電解液を含浸し、外部への電極引出し手段を設けたうえ、金属、樹脂等の外装ケースあるいは、樹脂モールド等の手段で外装が施され、電解コンデンサとな

4

る。

電解コンデンサは、誘電体が陽極の皮膜形成性金属の表面に形成された酸化皮膜であり、電解液がこの酸化皮膜と接触して、コンデンサの機能を持つことになる。つまり、電解液が真の陰極として機能している。また、電解液はこの酸化皮膜の劣化部分に作用して、皮膜を修復させる機能を有している。このことは、酸化皮膜と電解液の接触面で常に局所的に陽極酸化反応が常におこなわれているといえる。

ところが、この陽極酸化反応の部位に塩素イオンが存在すると、アルミニウムは塩素と化合し塩化アルミニウムとなり、さらに加水分解して水酸化アルミニウムが形成される。そして塩素イオンはあたかも触媒のように作用してアルミニウムの腐食を進行させ、漏れ電流の増加、内圧上昇等に始まり、ついには内部リードに断線等により電解コンデンサの機能を全く損ねてしまうことになる。

このため、電解コンデンサの内部は、塩素の存在を極力排除しなければならない。しかしながら、塩素は電極箔のエッチング処理を、塩酸あるいは塩化ナトリウム水溶液中でおこなうので、完全な塩素の除去は極めて難しい。また製造工程で塩素イオンの侵入する可能性もある。さらには電解コンデンサは、印刷配線基板上に半田により取り付けられるが、この半田付け後の基板洗浄に、トリクロロエタン等のハロゲン系洗浄剤を使用するので、残存洗浄剤が電解コンデンサの封口部分やリード引き出し部分から内部に浸透し、腐食発生の原因となることもある。従つて、信頼度の高い電解コンデンサを得るには、腐食を抑制するための手段が必要となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この発明の目的は、従来のこのような技術背景に対し、内部残存あるいは外部から侵入する塩素による腐食発生を防止し、信頼度の高い電解コンデンサを得ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は、陽極電極、陰極電極間にセパレータを介在させ、電解液を含浸してなるコンデンサにおいて、前記コンデンサ素子にビスマズ酸塩とアンチモン酸の混合物を含有させたことを特徴としている。

〔作用〕

ビスマス酸は、その詳細な理由は明らかではないが、塩素等の陰イオンを吸着する能力に優れる。

また、アンチモン酸は、陽イオン殊にナトリウムイオンをはじめとするアルカリ金属イオンに対し選択的に吸着をおこなうことが知られている。

そこで、発明者はこれらの2つの化合物の特性に着目し、双方を混合して存在させることにより、例えば塩化ナトリウムのような形でコンデンサ内に存在する塩素分に対し、陽イオン、陰イオン双方から選択的に吸着をおこなうことで、塩素イオン捕捉の効率を高めようとするものである。

まず、ビスマス酸塩とアンチモン酸の混合物が塩素イオンの捕捉をおこなう能力の確認をおこなった実験例を示す。

実験は、N、N-ジメチルフォルムアミドにマレイン酸およびトリエチルアミンを溶解した電解コンデンサ用電解液に、一定量の塩素イオンに存在させ、ここにビスマス酸塩とアンチモン酸の混合物を入れて所定時間放置後の塩素イオンの濃度変化を調べた。

実験条件は、前記の電解液の塩素イオン濃度が100ppmになるように塩化ナトリウムを添加し、この中に第1表に示すビスマス酸塩とアンチモン酸を表中の割合で混合し、60℃で20時間放置後の塩素イオン残量を測定したものである。なお、混合したビスマス酸塩とアンチモン酸はいずれも電解液に不溶のため、2時間毎に攪拌をおこなった。

第 1 表

実験例	ビスマス酸塩およびアンチモン酸含有量(wt%)	60℃20時間後の塩素イオン量(ppm)
比較例	なし	100
実験例1	ビスマス酸ナトリウム 1.5wt% アンチモン酸 1.5wt%	10
実験例2	ビスマス酸カリウム 1.5wt% アンチモン酸 1.5wt%	17

実験例	ビスマス酸塩およびアンチモン酸含有量(wt%)	60℃20時間後の塩素イオン量(ppm)
実験例3	ビスマス酸リチウム 1.5wt% アンチモン酸 1.5wt%	32

これら実験例からわかるように、ビスマス酸塩とアンチモン酸の混合物を含有した電解液は、当初100ppmに調整した塩素イオン濃度が、所定時間経過後にいずれも数分の一程度以下まで低下しており、塩素イオンがビスマス酸化物に吸着されたことを示している。

〔実施例〕

次に、実際の電解コンデンサを製作して腐食の抑制について調べた結果を示す。

製作した電解コンデンサは、帯状のアルミニウム電極をセパレータ紙とともに巻回した通常の電解コンデンサで、定格電圧63V、静電容量10μF、外形寸法10φ×12.5mmのものである。そしてこの発明の実施例については、マニラ繊維紙からなるセパレータ紙の表面に、ビスマス酸塩とアンチモン酸とを等量混合し、水を加えてスラリー状にしたものを塗布し、乾燥させてから電極箔とともに巻回してコンデンサ素子とした。

使用電解液は、N、N-ジメチルフォルムアミド-マレイン酸系の電解液で、組成は次のとおりである。

N、N-ジメチルフォルムアミド	84wt%
マレイン酸	9wt%
トリエチルアミン	7wt%

この電解液に塩化ナトリウムを溶解して、塩素イオンで100ppmの濃度になるように調整した。

この電解液を前記コンデンサ素子に含浸後、外装ケースに収納し、開口部を封口部材で密封して電解コンデンサを完成させた。

この電解コンデンサを110℃で63Vの電圧を印加して寿命試験をおこない、腐食の発生割合をみた。なお比較例として、ビスマス酸塩とアンチモン酸との混合物を塗布しない通常のセパレータ紙で巻回したコンデンサ素子に同じ電解液を含浸して同様に寿命試験をおこなった。この結果を、第2表に示す。

第 2 表

実施例	塗布化合物	腐食発生率	
		500 時間	1000時間
比較例	なし	10/20	18/20
本発明例1	ビスマス酸ナトリウムとアンチモン酸	0/20	0/20
本発明例2	ビスマス酸カリウムとアンチモン酸	0/20	0/20
本発明例3	ビスマス酸リチウムとアンチモン酸	0/20	0/20

この結果から明らかなように、この発明のビスマス酸塩とアンチモン酸をセパレータ紙に塗布した実施例は、いずれも、塗布をおこなわないものに比べて腐食の発生が全くなく、ビスマス酸塩とアンチモン酸との混合物をコンデンサ素子内に含

有させると腐食抑制に効果のあることがわかる。この実施例においては、ビスマス酸塩とアンチモン酸との混合物をスラリー状にしてセパレータ

紙に塗布して、ビスマス酸塩とアンチモン酸とをコンデンサ素子内に含有させたが、この含有のための手段は何もこれに限られるものではなく、電極箔側に塗布をおこなつてもよい。

- 5 また、スラリー状にせず、粉状のものをコンデンサ素子巻回時に電極箔とセパレータ紙間に散布巻回してもよい。さらには、このビスマス酸塩ならびにアンチモン酸はいずれも電解液に不溶であるが、電解液中に分散させてコンデンサ素子に含

10 浸してもよい。
〔発明の効果〕

以上述べたように、この発明によれば、電解コンデンサの塩素による腐食を抑制するので、腐食による漏れ電流の増加、内部リードの断線、封口

図面の簡単な説明

15 部の開弁等の電解コンデンサにとって致命的な事故の発生を防止することができ、極めて信頼度の高い電解コンデンサを得ることができる。

図面は、巻回構造の電解コンデンサ素子をあらわした、説明図である。
1……コンデンサ素子、2……陽極箔、3……陰極箔、4……セパレータ紙、5……リード。

